

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-102666

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 5 K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 6921-4E

Q 6921-4E

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-257553

(22)出願日 平成3年(1991)10月4日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 中谷 誠一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 西川 英信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

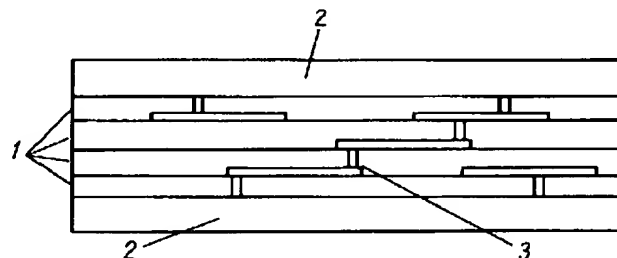
(54)【発明の名称】 多層セラミック基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ガラス・セラミック基板が焼成時において厚み方向だけ収縮し、平面方向には収縮しない多層基板を得ることを目的とする。

【構成】 ガラス・セラミック低温焼結基板材料に少なくとも有機バインダ、可塑剤を含むグリーンシートを製作し、導体ペースト組成物で電極パターンを形成し、前記生シートと別の電極パターン形成済みグリーンシートとを所望枚数積層する。しかる後、前記低温焼結ガラス・セラミックよりなるグリーンシート積層体の両面もしくは片面に、前記ガラス・セラミック低温焼結基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟み込むように積層し、前記積層体を焼成する。しかる後、焼結しない無機組成物を取り除くことにより焼成時の収縮が平面方向で起こらないガラス・セラミック基板を作製するものである。

- 1 ガラス・セラミックグリーンシート層
- 2 アルミナグリーンシート層
- 3 内部電極層



【特許請求の範囲】

【請求項1】 導体ペースト組成物で電極パターンを形成した少なくとも有機バインダ、可塑剤を含むガラス・セラミックよりなるグリーンシートを所望枚数積層し、このグリーンシート積層体の両面もしくは片面に、焼成処理で焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートを積層した後、焼成処理を行い、その後前記焼結しない無機組成物を取り除くことを特徴とする多層セラミック基板の製造方法。

【請求項2】 焼成処理を800℃～1000℃の範囲で行うことを特徴とする請求項1記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項3】 焼成処理で焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートが、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BeO 、 BN 、の内少なくとも1種以上を含むグリーンシートからなることを特徴とする請求項1記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項4】 焼成処理で焼結しない無機組成物を超音波洗浄法で取り除くことを特徴とする請求項1記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項5】 導体ペーストが Ag 、 Ag/Pd 、 Ag/Pt 、 Cu のいずれかを主成分とすることを特徴とする請求項1記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項6】 焼成処理時にグリーンシート積層体を加圧して焼成を行うことを特徴とする請求項1記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項7】 酸化第2銅を主成分とする導体ペースト組成物で電極パターンを形成した少なくとも有機バインダ、可塑剤を含むガラス・セラミックよりなるグリーンシートを所望枚数積層し、このグリーンシート積層体の両面もしくは片面に、焼成処理で焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートを積層した後、これらを空气中で多層体内部の有機バインダが分解・飛散する温度で熱処理し、しかる後、水素もしくは水素と窒素の混合ガス雰囲気中で還元熱処理を行い、さらに、前記還元熱処理済み多層体を窒素雰囲気中で焼結させ、しかる後、焼結しない無機組成物を取り除くことを特徴とする多層セラミック基板の製造方法。

【請求項8】 焼成処理で焼結しない無機組成物を取り除いた後、さらに最上層部に Cu ペーストで配線パターンを形成し、窒素雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項7記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項9】 焼成処理を800℃～1000℃の範囲で行うことを特徴とする請求項7記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項10】 焼成処理で焼結しない無機組成物グリーンシートが、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BeO 、 BN 、の内少なくとも1種以上を含むグリーンシートからなることを特徴とする請求項7記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項11】 焼成処理で焼結しない無機組成物を超音波洗浄法で取り除くことを特徴とする請求項7記載の多層セラミック基板の製造方法。

【請求項12】 焼成処理時にグリーンシート積層体を加圧して焼成を行うことを特徴とする請求項7記載の多層セラミック基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体LSI、チップ部品などを搭載し、かつそれらを相互配線するためのセラミック多層配線基板とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、低温焼結ガラス・セラミック多層基板の開発によって、使用できる導体材料に、金、銀、銅、パラジウムまたはそれらの混合物が用いられるようになった。これらの金属は従来使用されたタングステン、モリブデンなどに比べ導体抵抗が低く、且つ使用できる設備も安全で低コストに製造できる。

【0003】 一方これらの金属の内、貴金属である金、銀、パラジウムは高価でかつ価格変動が大きいことから、安価で価格変動の少ない Cu 電極材料の使用が望まれている。

【0004】 ここではそれらの低温焼結多層基板の代表的な製造方法の一例を述べる。低温焼結多層基板の種類には大きく分けて3種類の方法がある。

【0005】 まず第1に多層基板の内層電極に銀を用い、低温焼結基板のグリーンシートを所望の枚数積層し、空气中で焼成し、その後最上層に銀、パラジウムペーストを印刷、焼成して得られるものである。これは内部にインピーダンスの小さい銀を用い、最上層に半田耐熱を有する銀・パラジウムを使用するものである。

【0006】 第2は、内部の電極に前者と同様に銀を用い、最上層に銅を用いる方法で、最上層配線に銅を用いることで、前者の銀・パラジウムに比べ低いインピーダンス、半田濡れの点で有効なものである。しかし、最上層に用いる銅は銀との共晶温度が低いため600℃程度の低温焼成銅ペーストを用いなければならない。その結果、接着強度、半田濡れの点で課題が多い。

【0007】 最後に第3の方法として、内層および最上層に銅電極を用いる方法がある。導体抵抗、半田濡れ性、コストの点で最も良いがすべて窒素などの中性雰囲気中で焼成しなければならずその作製が困難である。一般に銅電極を使用するには、基板上に Cu ペーストをスクリーン印刷にて配線パターンを形成し、乾燥後、 Cu の融点以下の温度（850～950℃程度）で、かつ Cu が酸化されず導体ペースト中の有機成分が十分燃焼するように酸素分圧を制御した窒素雰囲気中で焼成を行なうものである。多層する場合は、同様の条件で絶縁層を印刷焼成して得られる。

【0008】しかし、焼成工程における雰囲気を適度な酸素分圧下にコントロールすることは困難であり、また多層化する場合、各ペーストを印刷後その都度焼成を繰り返す必要がある、リードタイムが長くなり設備などのコストアップにつながるなどの課題を有している。そこで特願昭59-147833号公報において、セラミック多層基板の作製にあたり、酸化第二銅ペーストを用い、脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の3段階とする方法がすでに開示されている。それは酸化第二銅を導体の出発原料とし多層体を作製し、脱バインダ工程は、炭素に対して十分な酸素雰囲気であつ内部の有機バインダを熱分解させるに十分な温度で熱処理を行なう。

【0009】次に酸化第二銅を銅に還元する還元工程、基板の焼結を行なう焼成工程により成立しているものである。これにより、焼成時の雰囲気制御が容易になり緻密な焼結体を得られるようになった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セラミック多層基板には以下に示すような課題がある。

【0011】それは、セラミック多層基板が焼成時に焼結に伴う収縮が生じることである。この焼結に伴う収縮は、使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどにより異なる。これにより多層基板の作製においていくつかの問題が生じている。

【0012】まず第1に、多層セラミック基板の作製において前述のごとく内層配線の焼成を行なってから最上層配線の形成を行なうため、基板材料の収縮誤差が大きいと、最上層配線パターンと寸法誤差のため内層電極との接続が行えない。その結果、収縮誤差を予め許容するように最上層電極部に必要以上の大きい面積のランドを形成しなければならず、高密度の配線を必要とする回路には使用できない。また収縮誤差にあわせて最上層配線のためのスクリーン版をいくつか用意しておき、基板の収縮率に応じて使用する方法が取られている。この方法ではスクリーン版が数多く用意しなければならず不経済である。

【0013】一方、最上層配線を内層焼成と同時に進めれば大きなランドを必要としないが、この同時焼成法によっても基板そのものの収縮誤差はそのまま存在するので、最後の部品搭載時のクリーム半田印刷において、その誤差のため必要な部分に印刷できない場合が起こる。また部品実装においても所定の部品位置とズレが生じる。

【0014】第2にグリーンシート積層法による多層基板は、グリーンシートの造膜方向によって幅方向と長手方向によってもその収縮率が異なる。このこともセラミック多層基板の作製の障害となっている。

【0015】これらの収縮誤差をなるべく少なくするためには、製造工程において、基板材料およびグリーンシ

ート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件（プレス圧力、温度）を十分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は±0.5%程度存在するとされている。

【0016】このことは多層基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミックの焼結を伴うものに共通の課題であり、基板材料の焼結が厚み方向だけ起こり、平面方向の収縮がゼロの基板が作製できれば上記の様な課題が解決でき、工業上極めて有効である。

10 【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の多層セラミック基板の製造方法は、ガラス・セラミック低温焼結基板材料に少なくとも有機バインダ、可塑剤を含むグリーンシートを作製し、導体ペースト組成物で電極パターンを形成し、前記生シートと別の電極パターン形成済みグリーンシートとを所望枚数積層する。しかる後、前記低温焼結ガラス・セラミックよりなるグリーンシート積層体の両面もしくは片面に、前記ガラス・セラミック低温焼結基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟み込むように積層し、前記積層体を焼成する。しかる後、焼結しない無機組成物を取り除くことにより焼成時の収縮が平面方向で起こらないガラス・セラミック基板を作製するものである。

20 【0018】

【作用】本発明は前記のような工程を行なうことによつて、ガラス・セラミック基板が焼成時に厚み方向だけ収縮し、平面方向には収縮しない多層基板が得られるものである。

30 【0019】これは、両面もしくは片面に積層した焼結しない材料で挟み込まれているため、平面方向の収縮が阻止されるためと考えられる。この後、不必要な焼結しない材料を取り除けば、所望の基板が得られる訳である。

【0020】前記ガラス・セラミック積層体の焼成時に前記ガラス・セラミック積層体を加圧して焼成を行なうと、厚み方向の焼結性が更に促進されち密な焼結体得られる。

【0021】

40 【実施例】以下本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明の一実施例のグリーンシート積層体の断面を示す図、図2は同実施例の製造プロセスを示すフローチャートである。

【0022】（実施例1）まず多層セラミック基板作製方法を図2のフローチャートを参考に説明する。

【0023】基板材料のガラス・セラミックにはホウ珪酸鉛ガラス粉末にセラミック材料としてのアルミナ粉末を重量比で50対50とした組成物（日本電気硝子社製MLS-19）を用いた。このガラス・セラミック粉

50 を無機成分とし、有機バインダとしてポリビニルブチラ

ール、可塑剤としてデーンブチルフタレート、溶剤としてトルエンとイソプロピルアルコールの混合液（30対70重量比）を混合しスラリーとした。

【0024】このスラリーをドクターブレード法で有機フィルム上にシート成形した。この時、造膜から乾燥、打ち抜き、さらには必要に応じてビアホール加工を行う各工程を連続的に行うシステムを使用した。このグリーンシートに銀ペーストを用いて導体パターンの形成およびビアホール埋め印刷をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、Ag粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）に接合強度を得るためのガラスフリット（日本電気硝子社製GA-9ガラス粉末、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）を5wt%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるエチルセルロースをターピネオールに溶かしたビヒクルとともに加えて、3段ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。なおビア埋め用のAgペーストは更に無機成分として前記ガラス・セラミック粉末を15重量%加えたものを使用して行なった。

【0025】次に焼結の起こらないグリーンシートの作製は無機成分としてアルミナ（住友アルミ社製AL-41 平均粒径 $1.9\mu\text{m}$ ）粉末のみを用い前記ガラス・セラミック基板用グリーンシートと同様のグリーンシート組成で、同様の方法でグリーンシートを作製した。前記基板用グリーンシートの厚みは約 $200\mu\text{m}$ 、アルミナグリーンシートは約 $300\mu\text{m}$ である。

【0026】前記基板用グリーンシートに印刷を行なったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面に前記アルミナグリーンシートを重ね合わせる。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 80°C 、圧力は $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ であった。図1にその構成を示す。1は前記基板材料によるガラス・セラミックグリーンシート層、2はアルミナによるアルミナグリーンシート層、3は内部電極層である。

【0027】次に前記積層体をアルミナ96%基板上に乗せ焼成する。条件はベルト炉によって空気中の 900°C で1時間焼成で行なった。（ 900°C の保持時間は約12分である。）この時基板の反りと厚み方向の焼結収縮を助けるためアルミナ焼結基板を乗せて加圧するようにして焼成を行なった。

【0028】焼成後の積層体の表面には未焼結のアルミナ層が存在するため、酢酸ブチル溶剤中で超音波洗浄を行なったところアルミナ層がきれいに除去することができた。この焼成後の基板の収縮率を測定すると、収縮率が0.1%以下であった。

【0029】この結果、平面方向の収縮が起こらない多層基板が作製できた。さらにこの多層基板に銀・パラジウムペーストによって最上層パターンをスクリーン印刷し、乾燥の後焼成を前記と同様の方法で行なった。内層基板の収縮が極めて小さい為、最上層パターンの印刷ズレがなかった。

【0030】（実施例2）基板材料のガラス・セラミックグリーンシートは実施例1と同様の組成の物を用いた。このグリーンシートにCuOペーストを用いて導体パターンの形成およびビアホール埋め印刷をスクリーン印刷法によって行った。導体ペーストは、CuO粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）に接合強度を得るためのガラスフリット（日本電気硝子社製LS-0803ガラス粉末、平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ ）を3wt%加えたものを無機成分とし、有機バインダであるエチルセルロースをターピネオールに溶かしたビヒクルとともに加えて、3段ロールにより適度な粘度になるように混合したものをを用いた。

【0031】なおビア埋め用のCuOペーストは更に無機成分として前記ガラス・セラミック粉末を15重量%加えたものを使用して行なった。

【0032】次に焼結の起こらないグリーンシートの作製は無機成分として酸化ベリリウム（関東化学社製平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）粉末のみを用い前記ガラス・セラミック基板用グリーンシートと同様のグリーンシート組成で、同様の方法でグリーンシートを作製した。前記基板用グリーンシートの厚みは約 $200\mu\text{m}$ 、アルミナグリーンシートは約 $300\mu\text{m}$ である。

【0033】前記基板用グリーンシートに印刷を行なったものを所定の枚数積み重ね、さらにその両面に前記アルミナグリーンシートを重ね合わせる。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 80°C 、圧力は $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0034】次に、焼成の工程を説明する。まず最初は、脱バインダ工程である。発明に使用したグリーンシート、CuOペーストの有機バインダは、PVB及びエチルセルロースである。したがって空気中での分解温度は、 500°C 以上あれば良いので、 600°C の温度で行なった。その後前記積層体を水素ガス100%雰囲気中で 200°C ー5時間で還元した。この時のCu層をX線回折により分析したところ100%Cuであることを確認した。

【0035】次に焼成工程は、純窒素中 900°C であるメッシュベルト炉で焼成した。以上の様にして作製した積層体の表面の酸化ベリリウム層を実施例1と同様超音波洗浄にて除去し収縮率を評価したところを0.05%以下の収縮であった。本実施例においても最上層に銅ペーストを用いて印刷、焼成を行なったところ、良好な低温焼結多層基板が得られた。

【0036】なお本実施例において、未焼結材料として Al_2O_3 および BeO を用いたが、その他 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 BN を用いても同様の効果が得られた。また未焼結グリーンシート層を両面に形成して行なったが、片面だけ積層しても荷重を重くすれば同様の効果が得られた。ただし、加圧しない場合は積層しない面だけ焼結するように働くため基板の反りが発生する。

【0037】また、最上層パターンの形成を基板焼成後

に行なったが、最上層ペーストをグリーンシート上に印刷し、同時焼成しても得られることは云うまでもない。

【0038】以上のように本発明は、多層セラミック基板の作製工程において焼結の起こらない無機成分からなるグリーンシート層を設け基板焼成を行なうと、焼結による収縮が平面方向で全く起こらない多層基板が得られる。本方法は、セラミック多層配線基板だけでなく積層セラミックコンデンサや収縮率の安定性が要求されるセラミック構造材料などに応用できることは云うまでもない。

【0039】

【発明の効果】本発明は前記のような工程を行なうことによって、ガラス・セラミック基板が焼成時において厚み方向だけ収縮し、平面方向には収縮しない多層基板が得られる。これにより多層基板に使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどに依存せず常に同一寸法の基板が得られる。

【0040】同様に多層セラミック基板の作製において *

* 前述のごとく内層配線の焼成を行なってから最上層配線の形成を行なっても、最上層配線パターンと内層の接続が完全に行える。その結果、接続用のランド面積が小さくでき、高密度な多層配線基板が得られる。さらにスクリーン版が少なく済み、基板設計において収縮率を逆算し内層パターンを拡大する必要がないので経済的である。

【0041】以上のように、グリーンシート積層法の最大の欠点であった、収縮誤差の課題を解決する極めて有効な発明である。

【図面の簡単な説明】

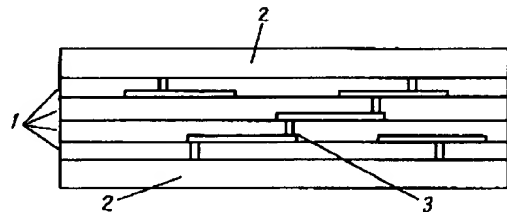
【図1】本発明の一実施例のグリーンシート積層体の断面図

【図2】本発明の製造方法を示すフローチャート

【符号の説明】

- 1 ガラス・セラミックグリーンシート層
- 2 アルミナグリーンシート層
- 3 内部電極層

【図1】



- 1 ガラス・セラミックグリーンシート層
- 2 アルミナグリーンシート層
- 3 内部電極層

【図2】

